

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- (i) FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Home



Search



List

☐ Include**MicroPatent® PatSearch FullText:** Record 1 of 1

Search scope: US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP ; Full patent spec.

Years: 1971-2002

Text: Patent/Publication No.: JP61123609

[no drawing available]

[Order This Patent](#)[Family Lookup](#)[Citation Indicators](#)[Legal Status](#)[Go to first matching text](#)**JP61123609 A****FLUORINE-CONTAINING POLYMER AND OXYGEN-PERMEABLE MATERIAL FOR MEDICAL USE**

GREEN CROSS CORP:THE

Inventor(s):YOKOYAMA KAZUMASA ;YAMAUCHI KOICHI ;INOUE YOSHIHISA**Application No.** 59246440 JP59246440 JP, **Filed** 19841120,A1 **Published** 19860611

Abstract: PURPOSE: To provide the titled polymer produced from a monomer expressed by a specific formula, having a specific number- average molecular weight, having excellent oxygen-permeability, hydrophilic property and wettability, moldable easily, and useful as an oxygen-permeable material for medical use.

CONSTITUTION: The monomer of formula I [A and B are F or lower perfluoroalkyl; m and n are 0 or 1; X is group of formula II (I is 1W8) or formula III (D and E are F or lower perfluoroalkyl; p and r are 1W7; I is 1W8)] is immersed in a dry ice-aceton bath, frozen, deaerated for several minutes, and melted in vacuum. The above steps are repeated several times. A polymerization initiator (e.g. benzoyl peroxide) is added to the monomer, and the monomer is polymerized preferably under reduced pressure to obtain the objective polymer having a number-average molecular weight of 1,000W80, 000. The polymer is molded and processed to an oxygen-permeable material for medical use.

USE: Hard contact lens, etc.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

Int'l Class: C08F02028; G02C00702**Patents Citing This One (5):**

- US6367929B1 20020409 Johnson & Johnson Vision Care, Inc.
Hydrogel with internal wetting agent
- US5998498A1 19991207 Johnson & Johnson Vision Products, Inc.
Soft contact lenses
- US5191039A1 19930302 Nippon Telegraph and Telephone Corporation
Fluorine-containing epoxy(meth)acrylate resin
- US5068261A1 19911126 Nippon Telegraph and Telephone Corporation
Fluorine-containing epoxy (meth) acrylate resin with photoinitiator



→ US5204378A1 19930420 Nippon Telegraph and Telephone Corporation
Fluorine-containing epoxy(meth)acrylate resin adhesive cured in presence of
photoinitiator



Home



Search



List

For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-123609

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月11日

C 08 F 20/28
G 02 C 7/02

1 0 1

8319-4J
6773-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 フッ素含有ポリマーおよび医用酸素透過体

⑯ 特 願 昭59-246440

⑰ 出 願 昭59(1984)11月20日

⑱ 発 明 者 横 山 和 正 豊中市寺内2-7番2-201
⑱ 発 明 者 山 内 紘 一 堺市城山台1丁3番14
⑱ 発 明 者 井 上 佳 久 京都市左京区吉田二本松町6 谷方
⑲ 出 願 人 株式会社 ミドリ十字 大阪市東区今橋1丁目15番地の1
⑳ 代 理 人 弁理士 高 島 一

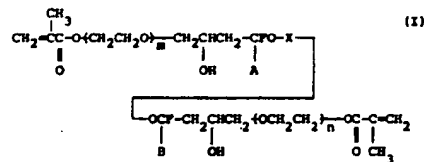
明 細 書

1. 発明の名称

フッ素含有ポリマーおよび医用酸素透過体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

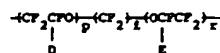


〔式中、A及びBはそれぞれフッ素原子又は低級
ペルフルオロアルキル基を、m及びnはそれぞれ
0又は1を、Xは一般式



(但し、kは1～8の整数を示す)

で表わされる基、又は一般式



(但し、D及びEはそれぞれフッ素原子又は低級
ペルフルオロアルキル基を、p及びrはそれぞれ
1～7の整数を、lは前記と同意義)

で表わされる基を示す)

で表わされるモノマー(1)にて調製されてなる
数平均分子量1000～80000の酸素透過性を有する
フッ素含有ポリマー。

(2) モノマー(1)に加えて、親水性モノマー、
シリコン含有モノマー、メタクリル基含有モノマ
ーならびに重合可能な官能基を2つ以上有するモ
ノマーから選ばれる少なくとも1つのモノマーを
用いて共重合させてなることを特徴とする特許請
求の範囲第(1)項記載のフッ素含有ポリマー。

(3) モノマー(1) 5～60重量%、親水性単
量体 5～10重量%、シリコン含有モノマー 20
～55重量%、メタクリル酸メチルまたはエチル
0～35重量%、重合可能な官能基を2つ以上有
するメタクリル酸誘導体モノマー 1～10重量%
を共重合させてなる特許請求の範囲第(2)項記載の
フッ素含有ポリマー。

(4) 親水性単量体が2-ヒドロキシエチルメタ
クリレート、ポリエチレングリコールモノメタク
リレート、グリセリルメタクリレート、N-ビニ

ルピロリドン、メタクリル酸及びジメチルアクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第(4)または(5)項記載のフッ素含有ポリマー。

(5) シリコン含有モノマーが、3-(メタクリルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシランおよび3-(メタクリルオキシ)プロピルジメトキシメチルシランよりなる群から選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第(4)または(5)項記載のフッ素含有ポリマー。

(6) メタクリル基含有モノマーがアルキルメタクリレートまたはアラルキルメタクリレートである特許請求の範囲第(4)または(5)項記載のフッ素含有ポリマー。

(7) 重合可能な官能基を2つ以上有するメタクリル酸誘導体モノマーがエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、

アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロバントリメタクリレートおよびペンタエリスリトールテトラメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第(4)または(5)項記載のフッ素含有ポリマー。

(8) 重合がラジカル重合開始剤を重合用モノマー100重量%に対して0.01~1.5重量%の割合で使用して行われてなる特許請求の範囲第(1)~(7)項のいずれかに記載のフッ素含有ポリマー。

(9) 酸素透過係数 $3 \times 10^{-11} \sim 8.0 \times 10^{-11}$ cc.cm/cm².sec.mmHg、その板状成形物の屈折率1.35~1.52、ビッカース硬度 $H_v 4 \sim 25$ である特許請求の範囲第(1)~(7)項のいずれかに記載のフッ素含有ポリマー。

(10) 特許請求の範囲第(1)項記載のモノマー(1)にて調製されてなる数平均分子量1000~80000の酸素透過性を有するフッ素含有ポリマーよりなる医用酸素透過体。

(11) モノマー(1)に加えて、フッ素含有メタクリレート、親水性モノマー、シリコン含有モノ

マー、メタクリル基含有モノマーならびに重合可能な官能基を2つ以上有するモノマーから選ばれる少なくとも1つのモノマーを用いて共重合させてなるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の医用酸素透過体。

(12) モノマー(1)5~60重量%、親水性単量体5~10重量%、シリコン含有モノマー20~55重量%、メタクリル酸メチルまたはエチルを0~35重量%、重合可能な官能基を2つ以上有するメタクリル酸誘導体モノマー1~10重量%を共重合させてなるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(11)項記載の医用酸素透過体。

(13) シリコン含有モノマーが、3-(メタクリルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシランあるいは3-(メタクリルオキシ)プロピルジメトキシメチルシランであるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特

許請求の範囲第(11)または(12)項記載の医用酸素透過体。

(14) 親水性単量体が2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、グリセリルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、メタクリル酸及びジメチルアクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種であるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(10)または(11)項記載の医用酸素透過体。

(15) メタクリル基含有モノマーがアルキルメタクリレートまたはアラルキルメタクリレートであるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(10)または(11)項記載の医用酸素透過体。

(16) 重合可能な官能基を2つ以上有するメタクリル酸誘導体モノマーがエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、

アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよびペンタエリスリトールテトラメタクリレートから選ばれる少なくとも1種であるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(10)または(11)項記載の医用酸素透過体。

(17) 重合がラジカル重合開始剤を重合用モノマー100重量%に対して0.01~1.5重量%の割合で使用して行われてなるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(10)~(16)項のいずれかに記載の医用酸素透過体。

(18) 酸素透過係数 $3 \times 10^{-11} \sim 80 \times 10^{-11}$ cc/cm²/atm.sec、その板状成形物の屈折率1.35~1.52、ビッカース硬度4~25であるフッ素含有ポリマーよりなることを特徴とする特許請求の範囲第(10)~(17)項のいずれかに記載の医用酸素透過体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸素透過性を有するフッ素含有ポリマ

ーおよび当該ポリマーよりなる医用酸素透過体に関する。

生物組織に対して継続的に酸素を付与したい場合に物理的損傷などを伴う酸素負荷に対して不安定な生物学的液体(例、血液)によらずに、酸素の付与が可能な医用酸素透過体が使用されることがあるが、本発明はかかる酸素透過体製造用のフッ素含有ポリマーおよび当該ポリマーよりなる医用酸素透過体に関する。

さらに詳しくは、ハードコンタクトレンズ(HCL)のような眼科材料などの酸素透過体の製造原料として有用な酸素透過性を有するフッ素含有ポリマーおよび当該ポリマーよりなる医用酸素透過体に関する。

(従来技術)

従来、HCL等の材料としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)がその優れた光学的性質、化学的性質、物理的強度、機械的加工性のために広く利用されてきた。

ところで、角膜は無血管組織であるから、その

呼吸代謝に必要な酸素は目を閉じている時は眼輪筋の血管や房水からの拡散により得られているが、眼を開いている時は大気中から取り入れている。そのため、HCLを装着することは酸素のバリエーションを形成することになり、充血、浮腫およびその他の角膜障害を生じることがある。この角膜に必要な酸素量は $3.5 \sim 4.8 \mu\text{L (STP) / cm}^2 \cdot \text{hr}$ とされている。

従来のPMMA系HCLは、この酸素透過性が非常に小さいため、HCLも小さいものしか装着できず、そのため目に対する異物感も大きく、酸素透過性の大きなHCL等の酸素透過体の開発が望まれていた。そうした中で近年、メタクリル酸エステル部のエステル部分にシロキサン結合を導入し、酸素透過性を向上させたシリコンメタクリレート系HCL(特公昭52-33502)、酢酸セルロース(CAB)を主体とした酸素透過性HCLおよびフッ素含有メタクリレートを使用した酸素透過性HCL(特開昭57-51705)が開示されている。特公昭52-33502に開示されているシリコン

メタクリレート系HCLは、一般に従来のPMMA系HCLに比べて数十倍~数百倍の酸素透過性を有しているが、硬度や親水性に劣るので脂質等による汚れが付着しやすいという欠点を有している。

そのため、一般的にはメチルメタクリレート(MMA)との共重合体の形をとるが、シリコンメタクリレートの割合が多くなると酸素透過性は向上するが、上記のような欠点が顕著になってくる。また水ぬれ性が悪いことから表面に親水性を失い、再び親水性処理を行わなければならないことが多い。

これに対し、フッ素含有ポリマーは耐食性があり、汚れにくく、酸素や二酸化炭素の透過性も大きく、この性質を利用してフッ素含有モノマーの共重合体から酸素透過性の高いHCLを製造できることが既に見出されているが、さらに酸素透過性、耐紫外線性、表面硬度、親水性、防汚性の優れた、さらには眼等に装着した場合に異物感のないHCLなどの医療用酸素透過体、およびかかる

酸素透過体製造用のポリマーが待望されている。

(発明が解決しようとする問題点)

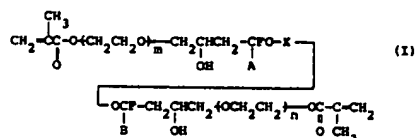
本発明の目的は、酸素透過性、耐紫外線性、表面硬度、親水性、防汚性などの優れた、さらには眼等に装着した場合に異物感のないHCLなどの医用酸素透過体を提供することである。

本発明の他の目的は、前記酸素透過体製造用として有用なフッ素含有ポリマーを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、

① 一般式

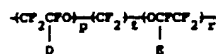


〔式中、A及びBはそれぞれフッ素原子又は価数
ペルフルオロアルキル基を、m及びnはそれぞれ
0又は1を、Xは一般式



(但し、 m は 1 ~ 8 の整数を示す)

で表わされる基、又は一般式



(但し、D及びEはそれぞれフッ素原子又は低級
 ペルフルオロアルキル基を、p及びrはそれぞれ
 1~7の整数を、sは前記と同数値)

で覆わされる葉を示す)

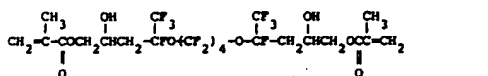
で表わされるモノマー (I) にて調製されてなる
数平均分子量1000から80000 の酸素透過性を有す
るフッ素含有ポリマー。

② 当該フッ素含有ポリマーよりなる医用酸素透過体に関するものである。

本明細書において、低級ペルフルオロアルキル基における低級アルキル基としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチルなどの炭素数1~4のものが例示される。p及びrはそれぞれ1~7の整数を示すが、好ましくはpとrとの和が2~10である。

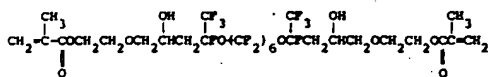
本発明ポリマーの主成分であるモノマー (I)

としては、例えば次の如きものが例示される。



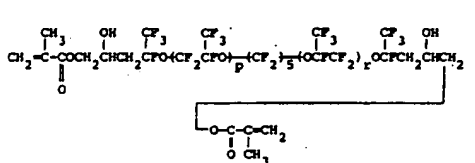
分子量-720

モノマー(1)



分子量 = 866

モノマー(2)



分子重 = 2202

モノマ- (3)

本発明ポリマーは、上記モノマー（１）単独の重合物でもよいが、更に親水性モノマー、シリコン含有モノマー、メタクリル基含有モノマーならびに重合可能な官能基を２つ以上有するモノマーから選ばれる少なくとも１つのモノマーを用いて共重合させてなるものであることが好ましい。

共重合化に用いられる親水性モノマーとしては、
2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチ

レングリコールモノメタクリレート、グリセリルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、メタクリル酸及びジメチルアクリルアミド等が挙げられる。親水性モノマーの導入により、得られるポリマーの親水性を改善し、体液成分との相互作用を抑えることができる。即ち、溶血等を抑える。

シリコン含有モノマーとしては、3-(メタクリルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシランおよび3-(メタクリルオキシ)プロピルジメトキシメチルシラン等が挙げられる。

メタクリル基含有モノマーとしては、メチルメ
タクリレート、エチルメタクリレートなどの低級
アルキルメタクリレート、ベンジルメタクリレ
ートのアラルキルメタクリレート等が挙げられる。

重合可能な官能基を2つ以上有するメタクリル酸誘導体モノマーとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリ

混合に際して、ラジカル重合開始剤を、上記重合用単量体総量100重量%に対して、0.01~1.5重量%の割合で混合使用する。また、各モノマーをドライアイス-アセトン浴に浸漬し、凍結させ、約1mmHgで数分間脱気し、真空下で融解させ、再び凍結して脱気するという操作を数回繰り返した後、真空下で50~110℃、12~98時間、そしてより好ましくは、減圧下にて重合処理を数回繰り返す。具体的には、まず50℃で6時間、次いで70℃で8時間、さらに90℃で5時間、最後に減圧下(約1mmHg)110℃で3時間加熱することにより重合を行うことができる。

こうして得られるポリマーは、高度な架橋構造を有しており、酸素透過性にも富む。このポリマーの性質としては、分子量1000~80000、酸素透過係数 $3 \sim 8.0 \times 10^{-11}$ cc.cm/cm².sec.mmHg、屈折率1.35~1.52、ピッカース硬度No 4~25が示される。

本発明における原料モノマー（１）は、たとえば次のようにして製造される。

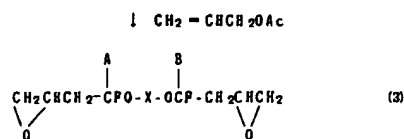
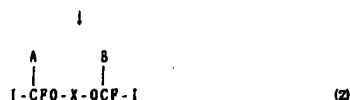
レート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよびペンタエリスリトールテトラメタクリレート等が挙げられる。

本発明のポリマーは、前記モノマー(1)を単独で重合せしめることによって、または当該モノマーを上述した共重合化に用いられるモノマーと共重合せしめることによって製造される。

共重合化をする場合の各モノマーの混合比としては、モノマー (I) 5~60重量%、親水性単量体 5~10重量%、シリコン含有モノマー 20~55重量%、重合可能な官能基を2つ以上有するメタクリル酸誘導体モノマー 1~10重量%の組み合わせが好適なものとして例示される。

共重合の際に用いられる重合開始剤としては、ベンゾイルペルオキシド、レーブチルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリルあるいはアゾビスジメチルバレロニトリル等のラジカル重合開始剤が例示される。

即ち、含フッ素メタクリル酸エステル (I) は、例えば次のようにして製造される。テトラフルオロエチレンオキシドやヘキサフルオロプロピレンオキシドは、ジベルフルオロアシルフルオライド、例えば、 $\text{FCO}(\text{CF}_2)_n\text{COF}$ などとフッ素アニオンの存在下、ペルフルオロポリエーテル(II)を生成するが、これをヨウ化物(III)とし、アリアルセテートと反応させ、エポキシド基をもつ化合物(IV)に導くことは周知の通りである〔例えば、*J. Org. Chem.*, 27, 3033 (1962)〕。



(上記式中、A、BおよびXは前記と同意義)

更に、ジエポキシド印をやや過量のメタクリル酸の反応性誘導体、例えば、メタクリル酸ハライド(例、メタクリル酸クロリド)あるいはエチレングリコールモノメタクリレートとアルカリ(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミンなど)で処理すると、目的とする含フッ素メタクリル酸エステル(Ⅰ)が得られる。

本発明のモノマー（I）よりなるポリマーは、
酸素透過性、親水性、ぬれ性に優れたポリマーで
あり、成形、機械的加工も容易である。

当該ポリマーは、医用酸素透過体（例えば H L C 等の眼科領域の酸素透過体）として有用である。

当該ポリマーからの医用酸素透過体、就中H L Cの製造は、公知の手段にて加工、成形することによって行われる。

实施例 I

モノマ- (3) ($p + r = 8$)、即ち、一般式

